

ANTIBACTERIAL REINFORCED GLASS ARTICLE**Publication number:** JP11319042**Publication date:** 1999-11-24**Inventor:** ARAI ATSUSHI; ITO HIROSHI; TOYODA YOICHI**Applicant:** SASAKI GLASS KK**Classification:****- international:** **B65D1/00; A61L2/16; B65D25/34; B65D81/28;
C03C21/00; B65D1/00; A61L2/16; B65D25/00;
B65D81/28; C03C21/00; (IPC1-7): A61L2/16; B65D1/09;
B65D25/34; B65D81/28****- european:** C03C21/00B4**Application number:** JP19980146502 19980512**Priority number(s):** JP19980146502 19980512**Report a data error here****Abstract of JP11319042**

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep antibacterial properties long by coating the surface of a glass article to which physical reinforcing processing is preliminarily applied with a silver-containing soln. and heat-treating the coated article at a glass transition point or higher to diffuse silver into the surface layer part of the reinforced glass article from the surface thereof. **SOLUTION:** Glass is preliminarily molded into a shape near to that of a final product by a floating, drawing, pressing or blowing method and, when glass reaches a temp. near to its softening temp., cooling air is blown against the glass to quench the same to apply physical reinforcing processing thereto and the obtained reinforced glass article is once cooled to almost room temp. The reinforced glass article is coated with a silver-containing soln. by a dip coating method or a brush coating method and the coated glass article is heat-treated at a glass transition point or higher to diffuse silver into the surface layer part of the reinforced glass article from the surface thereof. By this constitution, the antibacterial effect of the glass article can be kept long against the corrosion of a glass surface caused by an alkali washing soln. or the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319042

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

A 6 1 L 2/16

A 6 1 L 2/16

A

B 6 5 D 1/09

B 6 5 D 25/34

B

25/34

81/28

C

81/28

1/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-146502

(71) 出願人 000001823

佐々木硝子株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町2丁目2番6号

(22) 出願日

平成10年(1998)5月12日

(72) 発明者 新井 敦

東京都葛飾区柴又2丁目5番28-805号

(72) 発明者 伊藤 弘

千葉県八千代市大和田新田460-74

(72) 発明者 豊田 洋一

千葉県八千代市村上1113番地1、1街区10
棟106号

(54) 【発明の名称】 抗菌性強化ガラス物品

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ洗浄液等によるガラス表面の侵食に対して、抗菌効果を長く保持させることができる、銀を抗菌剤とした抗菌性強化ガラス物品を提供する。

【解決手段】 ガラス物品を強化ガラス物品とすることによって、ガラス物品を構成する原子間距離を広げ、抗菌剤である銀をガラス内部深くまで拡散させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 物理強化加工を施した強化ガラス物品の表面に、銀を含有する溶液あるいは銀微粒子を分散させた液体を塗布した後、ガラス転移点以下の温度で加熱処理することにより、銀を強化ガラス物品表面から表層部の内部に拡散させた抗菌性強化ガラス物品。

【請求項2】 請求項1において、強化ガラス物品は、口部に物理強化加工を施した口部強化ガラス容器であって、銀を含有する溶液あるいは銀微粒子を分散させた液体を前記ガラス容器の少なくとも口部内外表面に塗布した後、ガラス転移点以下の温度で加熱処理することにより、銀を前記ガラス容器表面から表層部の内部に拡散させた口部抗菌性強化ガラス容器。

【請求項3】 請求項1において、強化ガラス物品は、口部をファイアーポリッシュした後徐冷しないガラス容器であって、銀を含有する溶液あるいは銀微粒子を分散させた液体を前記ガラス容器の少なくとも口部内外表面に塗布した後、ガラス転移点以下の温度で加熱処理することにより、銀を前記ガラス容器表面から表層部の内部に拡散させた口部抗菌性ファイアーポリッシュガラス容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性を付与した強化ガラス物品、口部強化ガラス容器、あるいはファイアーポリッシュガラス容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】抗菌性を付与させた物品及びその製造方法に関する技術は多数開示されており、例えば文具、衣料品、台所用品、家電製品、建築内装材、住設機器等あらゆるものが実用化されている。抗菌性を発現させる抗菌剤には、イミダノール誘導体をはじめとする有機合成抗菌剤、わさびをはじめとする天然抗菌剤、銅や銀をはじめとする金属系抗菌剤、及び酸化チタンをはじめとする酸化物系抗菌剤が知られている。生活関連日用品では大部分で銀を用いた金属系抗菌剤が使用されている。

【0003】一般に、抗菌剤である銀をガラス物品に付与させる方法には大別すると3種類ある。第一の方法は、銀をガラス原料に混合させて熔融成形させる方法である。ガラス表面に存在する銀が抗菌性を発現させる役割をするのであるから、ガラス内部の銀は抗菌性に何の効果も及ぼさない。その結果として、相対的にガラスに銀を非常に多く含有させる必要があるため、この方法は不経済的である。

【0004】第二の方法は、銀を含むコーティング層をガラス物品表面に付与させる方法である。この方法は、第一の方法に比較して相対的に使用する銀の量を少なくすることができ、第一の方法より経済的ではあるが、コーティング層が比較的短期に摩耗等により消耗すること及びコーティング層の形成により物品の表面性質を著し

く変えてしまうこと等の問題がある。

【0005】第三の方法は、銀を含む液体をガラス物品の表面に塗布し、加熱処理することにより銀をガラス物品表面から物品表層部の内部に拡散させる方法である。これは第一及び第二の方法の問題点を改善した方法であり、銀がガラス物品表層部に集中して分布し、しかも第二の方法に比べて摩耗等により短期に抗菌性が消耗せず、物品の表面性質が著しく変化することがない。

【0006】前記3種類の方法のうち第三の方法が最も優れた方法である。ところが、第三の方法で銀を導入させたガラス物品は、加熱処理条件によってはアルカリ洗浄を行なった後に抗菌性が著しく減少するという問題がある。これは、ガラス表面がアルカリ液により侵食され、抗菌剤である銀がガラス成分と共にガラス物品から抜け出すためである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】アルカリ洗浄を行なった後でもガラス物品の抗菌性を著しく減少させないためには、銀をガラス物品の表面から内部深くまで拡散させる必要がある。この対策には、熱処理温度を高くし、熱処理時間を長くするのが一般的な方法であるが、これらはエネルギーと時間を浪費する割には拡散速度が遅く、ガラス物品の内部深くまで銀が拡散しない。加えて、ガラスの転移点より高い温度で加熱処理すると、銀の凝集が起り、ガラスが黄色く着色してしまう問題がある。

【0008】なお、ガラスは本来吸水性のない清潔な素材ではあるが、ガラス容器の口部は人の口に直接触れられることと、収納時等に汚染された固体表面層に触れる可能性があるため、特にガラス容器口部への抗菌性付与が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明では、銀を抗菌剤とした強化ガラス物品、口部強化ガラス容器、及びファイアーポリッシュガラス容器に着目した。

【0010】抗菌剤に銀を選んだ理由は以下の通りである。有機合成抗菌剤及び天然抗菌剤などの有機系抗菌剤は、抗菌性を示す有効期間が短く耐熱性に欠けるという欠点がある。酸化チタンなどの酸化物系抗菌剤は、抗菌効果が持続し安全性が高い反面、紫外線の照射を受けてはじめて抗菌性が発現する特徴があるために、紫外線の照射がなければ効果がないという欠点を有する。

【0011】銅及び銀等の金属系抗菌剤は抗菌効果が持続し安全性が高く耐熱性に優れている。短所について個別に述べると、銅は銀よりも安全性や抗菌効果がやや劣る。銀は高価であり、加工時、使用時に着色、変色の可能性がある。亜鉛は皮膚に対する刺激性が問題となる。前記した種々の抗菌剤の特徴を比較検討した結果、銀が最適な抗菌剤であると結論づけられた。

【0012】本発明は、前記の課題を解決するためにな

されたものであり、あらかじめ物理強化加工を施したガラス物品、口部強化ガラス容器、あるいはファイアポリッシュガラス容器（以下強化ガラス物品という）の表面に、銀を含有する溶液あるいは銀微粒子を分散させた液体（以下銀含有液という）を塗布した後、ガラス転移点以下の温度で加熱処理することにより、銀を強化ガラス物品表面から表層部の内部に拡散させた抗菌性を有する強化ガラス物品に関するものである。

【0013】一般的な物理強化加工方法は、ガラスを軟化温度程度に加熱した後、冷風を加熱されたガラスに吹き付けて急冷することにより行なわれる。これにより、ガラスの表面だけが固化し、そのままの状態が凍結される。その後軟化状態のガラスの内部が徐々に冷却されるとガラス表面に圧縮応力層が形成され、これによりガラス物品が強化される。この強化方法は、窓ガラス、自動車のフロントガラス、及び食卓用ガラス容器等に実用化されている。

【0014】一般に急冷されたガラスは徐冷されたガラスより、その比重が小さいことが知られている。これは、急冷ガラスは徐冷ガラスより単位体積あたりの重量が小さく、従ってガラスの原子間距離が離れていることを意味している。資料（成瀬省、「ガラス工学」225-226ページ、共立出版、1990年）には、「一般に急冷ガラスは高温で緩められた構造のままに凍結された状態にあると考えられる」と記述されており、これは前記の理論を補足している。

【0015】ガラス容器の口部をファイアポリッシュした後徐冷しない方法は、一般にクラックオフプロセスと呼ばれる。室温付近のガラス容器の口部を円周状にスクライビングホイール等の超硬工具で傷をつけた後、熱的機械的衝撃を加えてリング状に切り離し、面取り、研磨工程を経て（あるいはダイヤモンドホイール等の超硬切断円盤で容器の口部を切断して、面取り、研磨工程を経て）切断面を滑らかにさせるためにガスバーナー等で軟化温度付近まで加熱して、室温まで放冷する（徐冷しない）。この方法により得られたガラス容器の口部のごく薄い表層部は、口部強化ガラス容器の口部表層部に準じた状態になっている。

【0016】ここでは、最も一般的なソーダライムガラス及び銀微粒子を例に挙げて説明するが、本発明はソーダライムガラス及び銀微粒子に限定されない。

【0017】例えばソーダライムガラスは、 Na_2O 、 CaO 、 SiO_2 を主成分とするガラスであり、 SiO_2 が作る網目構造の隙間にNa及びCaが入り込む形で構成されている。より正確に記述すると、 SiO_2 が作る $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 網目構造をNa及びCaが切断し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ 、あるいは $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$ という形で構成されている。Naを代表とするアルカリ金属は、ガラス中を移動しやすい元素であり、本発明において抗菌剤として働く銀は、このアルカリ金属と置換することによってガラス中に導入される。

銀をガラス表面から表層部内部のできるだけ深いところまで拡散させるためには、物理強化加工により SiO_2 が作る網目構造を広げ、銀とアルカリ金属を容易に置換させる方法が極めて有効である。

【0018】

【発明の実施の形態】ガラスにはいろいろな種類があるが、物理強化加工ができるガラスであれば何でも良い。前記したソーダライムガラスの他に、 PbO を24%以上含有するクリスタルガラスや PbO の含有量のやや少ないセミクリスタルガラスが挙げられる。もちろん、遷移金属酸化物等を添加することにより着色しているガラスでも構わない。

【0019】フロート、ドロー、プレス、ブロー等の一般的な方法でガラスを最終製品に近い形に成形しておき、ガラスが軟化温度程度の時に冷風を吹き付けて急冷し、物理強化加工を施し、一度室温付近まで冷却しておく。成形工程と物理強化工程は連続していても良いし、成型工程後室温付近まで徐冷しておいて、改めて物理強化加工を施しても良い。

【0020】物理強化加工方法の代わりに、前記したクラックオフプロセスの工程中でのガラス容器の口部をファイアポリッシュした後徐冷しない方法で、ガラス表面を比重の小さい状態に保たせることもできる。

【0021】この強化ガラス物品に銀含有液をディップコーティング法、はけ塗り法、スプレー法等により塗布し、加熱処理を施す。加熱処理温度は、ガラス転移点以下とする必要があり、この温度より高い温度で加熱処理すると、銀の凝集が起こりガラスが黄色く着色してしまう。加熱処理温度は、 300°C 以上が望ましい。 300°C 以下では、銀のガラス中への拡散速度が遅すぎて時間がかかり、実用的でない。

【0022】熱処理時間（熱処理温度での保持時間）は、10分から2時間程度が望ましい。10分以下では満足な拡散効果が得られず、一方2時間を超えて熱処理すると不経済的である。昇温速度及び冷却速度に特に制約はないが、ガラスが割れない程度の速度で加熱及び冷却する必要がある。

【0023】

【実施例】（実施例1）ソーダライムガラス製のガラス板（ガラス転移点は 550°C ）を $100 \times 10 \text{ mm}$ （厚さ3mm）の大きさに切断し、中性洗剤で洗浄した後乾燥させた。その後このガラス板を 680°C に保たれた電気炉内に挿入し10分間保持した後、素早く炉外に出し、プロワーで室温まで急冷することにより物理強化加工を施した。この物理強化ガラス板に公知の方法により作製した銀コロイド分散液をディッピング法によって塗布し、 450°C で80分間加熱処理した。得られたガラス板は処理前と同様に無色透明であった。

【0024】（実施例2）プレス成形されたソーダライムガラス製の鉢（ガラス転移点は 575°C ）を成形直

後に、ガラス鉢の表面温度が700℃以上になるまでファイアーポリッシュした。その直後の工程で、鉢全体に冷却エアーを強く吹き付けて鉢全体を200℃以下まで急冷することにより物理強化加工を施した。この物理強化加工されたガラス鉢に、公知方法により作製した銀微粒子分散液をスプレー法によって塗布し、500℃で40分間加熱処理した。得られたガラス製の鉢は、処理前と同様に無色透明であった。

【0025】(実施例3) 公知の方法によって作製されたクリスタルガラス製口部強化タンブラー(ガラス転移点は465℃)に、公知方法により作製した銀微粒子分散液をはけ塗りによって塗布した後、400℃で20分間加熱処理した。得られたクリスタルガラス製口部強化タンブラーは、処理前と同様に無色透明であった。

【0026】(実施例4) 公知の方法によって作製されたセミクリスタルガラス製ゴブレット(ガラス転移点は500℃)の口部をクラックオフプロセスで切断し、研磨、ファイアーポリッシュ後、徐冷せずに室温付近まで冷却し、公知方法により作製した銀コロイド分散液をスプレー法によって塗布し、380℃で60分間加熱処

理した。得られたセミクリスタルガラス製ゴブレットは無色透明であった。

【0027】(比較例1~4) 実施例1~4に示した方法のうち、物理強化加工しないものあるいはファイアーポリッシュ後徐冷したものを準備し、それらに銀微粒子分散液をそれぞれの方法かつそれぞれの加熱処理条件で抗菌処理を施し、それぞれ比較例1~4とした。

【0028】(実施例、比較例の評価) 実施例1~4及び比較例1~4で作製した試験体の抗菌性を評価した。まず、各試験体について業務用自動食器洗浄機(洗浄液のpHは11.5、洗浄液の温度は60℃、1回のアルカリ洗浄時間は40秒、1回のすすぎ時間は12秒)で、それぞれ1000回、2000回、3000回洗浄したものを別々に準備した。各々の試験体表面に大腸菌を0.1mlのせ、温度37℃で24時間放置した後の生存菌数を寒天平板法で測定した。それらの結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

表1. 抗菌性試験結果

試験体名	1000回洗浄後		2000回洗浄後		3000回洗浄後	
	開始時	24時間後	開始時	24時間後	開始時	24時間後
実施例1	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$
比較例1	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	2.7×10^3	1.4×10^5	1.2×10^5
実施例2	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$
比較例2	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	1.5×10^3	1.4×10^5	2.4×10^4
実施例3	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$
比較例3	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	7.0×10^3	1.4×10^5	2.6×10^4
実施例4	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	$10^2 >$
比較例4	1.4×10^5	$10^2 >$	1.4×10^5	4.9×10^3	1.4×10^5	1.0×10^5

抗菌性の単位は、cfu/ml、 $10^2 >$ は、菌の数が100以下

【0030】表1から、すべての実施例について、1000回、2000回、3000回洗浄したものいづれも、24時間後の生存菌数が、100cfu(colony forming unit)/ml以下に減少し、抗菌効果が持続していることが明らかになった。一方、物理強化加工しないものあるいはファイアーポリッ

シュ後徐冷したもの(比較例)では、1000回の洗浄後は実施例と同様に良好な抗菌性を有していたが、2000回の洗浄後では24時間後の生存菌数が1000回洗浄後の生存菌数よりも多く、3000回の洗浄後では生存菌数がさらに多かった。すなわち、物理強化加工あるいはファイアーポリッシュ後の急冷を施さない場合に

は、業務用自動食器洗浄機での洗浄回数が増えると抗菌効果の低下が認められた。

【0031】

【発明の効果】以上の様に、本発明による抗菌性強化ガラス物品、口部に物理強化加工を施した口部抗菌性強化ガラス容器あるいは口部をファイアーポリッシュした後徐冷しない口部抗菌性ファイアーポリッシュガラス容器

は、これらのガラス物品あるいはガラス容器の表面に、銀を含有する溶液あるいは銀微粒子を分散させた液体を塗布した後、ガラス転移点以下の温度で加熱処理することにより、銀を前記物品表面から表層部の内部深くに拡散させることができ、アルカリ液による洗浄を重ねても、抗菌性を長く保持させることができる。